

**LIQUID COSMETIC****Publication number:** JP59219211**Publication date:** 1984-12-10**Inventor:** ASAGA YOSHIO; YANAGI MITSUO; SHIMADA TADAHIRO**Applicant:** SHISEIDO CO LTD**Classification:****- International:** A61K8/30; A61K8/33; A61K8/44; A61K8/30; (IPC1-7): A61K7/00**- European:** A61K7/48C6P**Application number:** JP19830094719 19830528**Priority number(s):** JP19830094719 19830528**Report a data error here****Abstract of JP59219211**

**PURPOSE:** A cosmetic, containing an N<alpha>-long chain acyl basic amino acid derivative or an acid addition salt thereof, a p-hydroxybenzoic acid ester and further optionally ethanol, and stable to contamination of microorganisms, e.g. a mold, yeast and bacterium. **CONSTITUTION:** A liquid cosmetic containing 0.005-0.1wt% compound selected from a compound of formula I or II (RCO is 6-20C saturated or unsaturated fatty acid residue; X is -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> or -OCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; n is 3 or 4) and an acid addition salt thereof, 0.01-0.2wt% compound of formula III(R is -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> or -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) and 0-8wt% ethanol. The above-mentioned cosmetic has improved antiseptic and antifungal effect and stability with lapse of time.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—219211

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 K 7/00

識別記号

府内整理番号  
7306—4C

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 液状化粧料

⑯ 特 願 昭58—94719

⑰ 発明者 嶋田忠洋

⑯ 出 願 昭58(1983)5月28日

横浜市港北区新羽町1050番地株式会社資生堂研究所内

⑰ 発明者 浅賀良雄

横浜市港北区新羽町1050番地株式会社資生堂研究所内

⑰ 発明者 柳光男

東京都中央区銀座7丁目5番5号

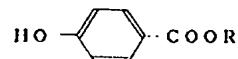
⑰ 発明者 株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

明細書

し日式中nは3又は4を示す。)

(Ⅲ)



(ただしⅢ式中Rは-C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は微生物の混入に対し安定な液状化粧料に関する。さらに詳しくは、前記一般式(I)又は(II)で示されるN<sup>+</sup>-長鎖アシル堿基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩のうち一種又は二種以上と、一般式(III)で示されるバラオキシ安息香酸エステルのうち一種又は二種以上、およびエタノール0~8重量%とを配合してなる液状化粧料。

(I)

(II)



(ただしIおよびII式中RCOは炭素数6~20の飽和又は不飽和脂肪酸残基、Xは-NH<sub>2</sub>、-O-C(=O)H、-O-C(=O)CH<sub>3</sub>、-O-C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、又は-O-C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>を示す。)

従来液状化粧料の防腐防歴剤としては化粧品原料基準(以下純原基と略す。)に記載されているものの中から、化粧料中で安定で且つ化粧料その

ものに悪影響を及ぼさず、少量で作用の強いものを一種又は二種以上の組合せて用いるのが常である。しかし、純原基にも配合規制があるうえ皮膚安全性の点からも防腐防歯効果が十分期待できる程多量に配合できないのが実情である。また、化粧料構成々分と防腐防歯剤とが作用しあってその効果を失う例もよくあることである。例えば、高分子粘液質を含む液状化粧料では吸着等によりバラオキシ安息香酸エステル類、ソルビン酸、およびイソプロピルメチルフェノール等の油溶性防腐防歯剤はその効果を弱められ本来の抗菌性が発揮されないことが多い。更に効果を期待し多く配合した場合は、低温での結晶析出という別の問題も生じてくる。また安息香酸塩、アヒドロ酢酸塩、およびサリチル酸塩等の塩類は用いる化粧料のpHが弱酸性でないと有効でなく、塩基性になると全く効果を示さなくなり、酸性が強くなるに従い水に対する溶解度も低下し結晶化してしまうことは良く知られている。さらにカチオン性の塗化ベンザルコニウム、およびヒビテンジグルコネート等

は、効果が十分發揮されても皮膚安全性や眼瞼刺激の問題があり、また発泡しやすく酸性側では効果の低下といった実用面での欠点を有しており、われわれの目標とする安全性の高い液状化粧料には適さない防腐防歯剤である。更にアニオン性の物質と反応して失活してしまうためその使用範囲も極めて限定されたものになっている。特に、液状化粧料中のエタノール濃度が0~8重量%の範囲では、エタノールの抗菌性もあまり期待できない上、水が多い系であるために防腐防歯剤の配合、溶解で問題が多い。従って現在の純原基に許可されている防腐防歯剤の中の一種又は二種以上の組合せにより、液状化粧料中で安定で且つ化粧料そのものに悪影響をおよぼさず、安全性に優れ効果の強い防腐防歯剤を得ることは非常に難しく、化粧料個々に多くの組合せを試験しても適切な防腐防歯剤を選定するには至らないのが現状である。また適切な防腐防歯剤を選定できたとしても、それに至るまでには多大な時間と労力とを費さねばならず、当業者の悩みの種であった。

上記の事情から純原基に記載されていない新規に開発された抗菌物質を配合する試みも良く行われるが、当該薬剤の水溶液系で示される効果とは裏腹に液状化粧料中ではほとんど効果を示さないことが多く実用化されることが非常に少ないとでも事実で、当業者の期待を裏切っているのが現状である。たとえば、前記一般式(I)又は(II)で示されるN-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩は殺菌性洗浄剤として開示されており(特公昭51-5413号)、(I)式の酸付加塩に相当するN-ココイル-レーアルギニンエチルエステル-D-レーピロリドンカルボン酸塩が、抗菌性を有するカチオン界面活性剤として市販されている(商品名C&E:味の素株式会社製)。このC&Eのようにピロリドンカルボン酸塩の形になっているものは水に対する溶解性も良好で、数重量%程度溶解し応用が期待されるものである。

ところが、実際に液状化粧料のように多種類の原料が混合あるいは溶解されているような複雑な

系においては、他の溶質の影響で期待通りの溶解性が得られないため、配合したにもかかわらず効果が示されないことが多い。前記一般式(I)又は(II)で示されるN-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩を合成し、何種かの液状化粧料に配合してみたが、期待通りの効果が得られず効果が現われる量まで增量してやると化粧料そのものが不安定になり、効果と安定性の両面を満足する領域が液状化粧料において非常に少ないことが確認された。特に、エタノール0~8重量%の系においては効果と安定性の両面を満足する領域がほとんど見い出せなかった。

本発明者らは上記事情にかんがみ、液状化粧料で安定で且つ化粧料そのものに悪影響をおよぼさず、安全性に優れ、強い効果を有する防腐防歯剤を得るべく観察研究を重ねた結果、前記したN-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩と、バラオキシ安息香酸エステルとを組合せ使用することにより上記目的が達成されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

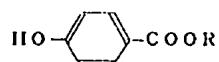
すなわち本発明は、下記一般式(I)又は  
(II)で示されるN<sup>d</sup>-長鎖アシル堿基性アミノ酸  
誘導体およびその酸付加塩のうち一種又は二種以  
上と、下記一般式(III)で示されるバラオキシ安  
息香酸エステルのうち一種又は二種以上およびエ  
タノール0~8重量%とを配合してなる液状化粧  
料である。

(I) (II)



(ただしIおよびII式中RCOは炭素数6~20  
の飽和又は不飽和脂肪酸残基、Xは-NH<sub>2</sub>、  
-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、又は-OCH<sub>2</sub>  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>を示しII式中nは3又は4を示す。)

(III)



(ただしIII式中Rは-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、  
-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>を示す。)

本発明によれば、防腐防微剤は液状化粧料中で  
安定で、低温に放置されても結晶の析出や沈殿を  
生ずることなく、酵母および細菌等微生物全般にわたって強い阻止効果を示し、併用すること  
により単品配合の場合よりも少ない配合量で十分  
な効果を發揮するものである。

次に本発明の構成について述べる。

本発明に用いる前記一般式(I)又は(II)で  
示されるN<sup>d</sup>-長鎖アシル堿基性アミノ酸誘導体お  
よびその酸付加塩としては、N<sup>d</sup>-カブロイル-  
L-アルギニンメチルエステル堿酸塩、N<sup>d</sup>-ラウ  
ロイル-L-アルギニンエチルエステル-DL-  
ビロリドンカルボン酸塩、N<sup>d</sup>-バルミトイール-L

-アルギニンエチルエステル堿酸塩、N<sup>d</sup>-ココイ  
ル-L-リジンエチルエステル堿酸塩、N<sup>d</sup>-ココ  
イル-L-アルギニンエチルエステル-DL-ビ  
ロリドンカルボン酸塩等があげられる。本発  
明を実施するにあたっては、これらのうち一種又  
は二種以上が配合される。配合量は0.001~0.5重  
量%、好ましくは0.005~0.1重量%である。

本発明に用いる前記一般式(III)で示されるバ  
ラオキシ安息香酸エステル(以下、バラベンと略  
す。)としては、バラオキシ安息香酸メチルエス  
テル即ちメチルバラベン、エチルバラベン、プロ  
ピルバラベン、ノーブチルバラベン、イソブチル  
バラベン、ベンジルバラベン等があげられ、これ  
らのうち一種又は二種以上が配合される。

配合量は0.005~1.0重量%、好ましくは0.01~0.  
2重量%である。

本発明の液状化粧料には、上記した必須成分の  
他通常化粧料に用いられる基剤、たとえば油分、  
界面活性剤、水、保湿剤、酸化防止剤、紫外線吸  
收剤、他の防腐防微剤、香料、色素等が必要に応

じて配合される。

次に実施例、比較例をあげて本発明を更に詳細  
に説明するが本発明はこれにより限定されるもの  
ではない。例中、配合量は重量%を表わす。

実施例に先だち、防腐防微効果、経日安定性の  
評価方法について説明する。

#### (1) 防腐防微効果の評価

化粧料1g当り、酵母の胞子を10<sup>5</sup>個、48時間  
前培養の酵母を10<sup>5</sup>個、24時間前培養の細菌を  
10<sup>6</sup>個接種した後、経日の生残微生物数を培養  
により確認し次の3段階評価を行った。

- |                      |                                   |
|----------------------|-----------------------------------|
| O                    | 接種した酵母が2週間で100/g以下に減少             |
| O                    | 接種した酵母が1週間で100/g以下に減少             |
| △                    | 接種した細菌が1週間で100/g以下に減少             |
| △                    | 接種した酵母が3週間で100/g以下に減少             |
| X                    | 接種した酵母が2週間で100/g以下に減少             |
| X                    | 接種した細菌が2週間で100/g以下に減少             |
| X                    | 接種した酵母、酵母、細菌が上記の△の水準<br>に達しなかったもの |
| O, △の評価とも、酵母、細菌の全ての系 |                                   |

件を満たした場合とし、たとえ一種の微生物でもこの条件を満たさない場合には、評価は×とした。

## (2) 液状化粧料の経日温度安定性

ガラス瓶に入れた液状化粧料を37°Cおよび0°Cに4週間放置した後の外観変化を観察し、下記の2段階の評価をした。

- ：沈殿が全く認められないもの  
×：沈殿を生じたもの

## 実施例1および2、比較例1～5

原 料	比較例					実施例	
	1	2	3	4	5	1	2
①グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
②プロピレングリコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
③ジプロピレン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
グリコール							
④オレイルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑤ポリオキシエチレン (20M)ソルビタンモノ ラクリン酸エステル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
⑥ポリオキシエチレン (20M)ラウリルアル コールエーテル		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
⑦エチルアルコール	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
⑧香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑨色素	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
⑩紫外線吸収剤	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
⑪メチルパラベン	0.01	0.01				0.05	0.02
⑫N-ココイル- <i>L</i> - アルギニンエチルエス テル- <i>D</i> - <i>L</i> -ビロリド ンカルボン酸塩			0.02				0.005
⑬N-ラウロイル- <i>L</i> - アルギニンエチルエス テル- <i>D</i> - <i>L</i> -ビロリド ンカルボン酸塩		0.005		0.1			0.02
⑭精製水	78.79	78.785	78.78	78.70	78.75	78.775	78.71
結果	防 腐 防 菌 効 果	○	△	○	×	△	○
経日安定性	○	○	○	×	○	○	○

## (製造法)

⑩に①②③⑩のおよび⑪を加え、室温にて溶解する（水部）。⑦に④⑤⑥⑪および⑩を加え室温にて溶解する（アルコール部）。水部にアルコール部を加え、混合し可溶化を行い、色素で着色した後ろ過し化粧水を得た。

## (結果)

表から明らかなように、本発明の実施例は防腐防菌効果、経日安定性共に良好なものであった。

## 実施例3および4、比較例6～10

原 料	比較例					実施例	
	6	7	8	9	10	3	4
①グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
②プロピレングリコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
③ジプロピレン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
グリコール							
④オレイルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑤ポリオキシエチレン (20M)ソルビタンモノ ラクリン酸エステル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
⑥ポリオキシエチレン (20M)ラウリルアル コールエーテル		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
⑦エチルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑧香料	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
⑨色素	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
⑩紫外線吸収剤	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
⑪メチルパラベン	0.01	0.01				0.15	0.02
⑫N-ココイル- <i>L</i> - アルギニンエチルエス テル- <i>D</i> - <i>L</i> -ビロリド ンカルボン酸塩			0.02				0.01
⑬N-ラウロイル- <i>L</i> - アルギニンエチルエス テル- <i>D</i> - <i>L</i> -ビロリド ンカルボン酸塩		0.005		0.1			0.02
⑭精製水	80.78	80.785	80.78	80.70	80.65	80.77	80.71
結果	防 腐 防 菌 効 果	×	×	×	△	△	○
経日安定性	○	○	○	×	△	○	○

(製造法)

⑪に①④⑩および⑫を加え、室温にて溶解する（水部）。②に③⑤⑥⑦および⑯を加え50℃にて溶解する（グリコール部）。水部にグリコール部を加え、混合し可溶化を行い、色素で着色した後ろ過し化粧水を得た。

(結果)

表から明らかなように、本発明の実施例は防腐防黴効果、経日安定性共に良好なものであった。

特許出願人 株式会社 資生堂